

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-045282

(43)Date of publication of application : 14.02.1995

(51)Int.Cl.

H01M 4/32

(21)Application number : 05-208442

(71)Applicant : YUASA CORP

(22)Date of filing : 29.07.1993

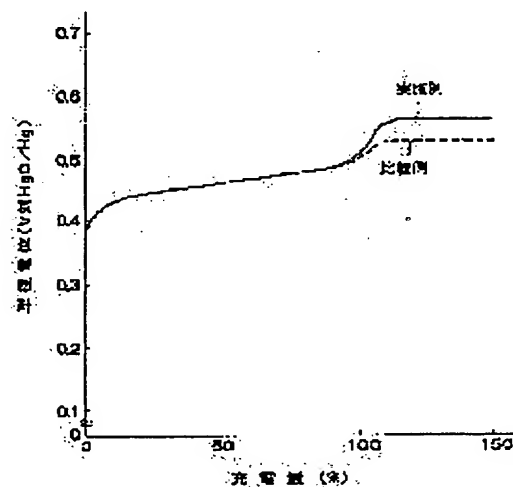
(72)Inventor : WATADA MASAHARU
MATSUMURA YUICHI
MIYAKE NOBORU
OSHITANI MASAHIKO

(54) NICKEL ELECTRODE FOR ALKALINE STORAGE BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a nickel electrode excellent in charging efficiency at the time of high temperature by preventing oxygen generation which is decomposition reaction of an electrolyte at charging time.

CONSTITUTION: In a plate using nickel hydroxide serving as an active material, a metal element of zinc, cadmium, cobalt, lead, copper, ruthenium, indium or tungsten in a corrosion region by an alkaline water solution is contained in a particle fine hole of this nickel hydroxide. In this way, oxygen generating potential is shifted to negative, to obtain high oxygen overvoltage.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-45282

(43) 公開日 平成7年(1995)2月14日

(51) Int. Cl.⁶

H01M 4/32

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平5-208442

(22) 出願日 平成5年(1993)7月29日

(71) 出願人 000006688

株式会社ユアサコーポレーション

大阪府高槻市城西町6番6号

(72) 発明者 綿田 正治

大阪府高槻市城西町6番6号 株式会社ユ

アサコーポレーション内

(72) 発明者 松村 勇一

大阪府高槻市城西町6番6号 株式会社ユ

アサコーポレーション内

(72) 発明者 三宅 登

大阪府高槻市城西町6番6号 株式会社ユ

アサコーポレーション内

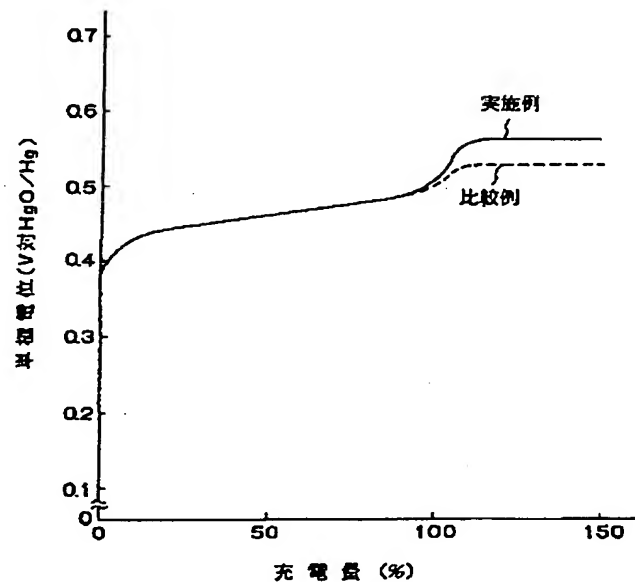
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルカリ蓄電池用ニッケル電極

(57) 【要約】

【目的】 充電時における電解液の分解反応である酸素発生を防止し、高温時の充電効率の優れたニッケル電極を提供する。

【構成】 水酸化ニッケルを活物質として用いる極板であって、該水酸化ニッケル粒子の細孔内に、アルカリ性水溶液にて腐食領域にある亜鉛、カドミウム、コバルト、鉛、銅、ルテニウム、インジウムまたはタングステンの金属元素を含有させたことを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 水酸化ニッケルを活物質として用いる極板であって、該水酸化ニッケル粒子の細孔内に、アルカリ性水溶液にて腐食領域にある亜鉛、カドミウム、コバルト、鉛、銅、銀、ルテニウム、インジウムまたはタングステンの金属元素を含有させたことを特徴とするアルカリ蓄電池用ニッケル電極。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ニッケル・カドミウム電池やニッケル金属水素化物電池等に用いられるアルカリ蓄電池用ニッケル電極に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 ニッケル・カドミウム電池やニッケル金属水素化物電池等のアルカリ蓄電池の正極として、活物質である水酸化ニッケルを多孔性ニッケル焼結体に含ました焼結式極板やニッケル繊維多孔体等の基板に充填したペースト式極板が用いられている。これらニッケル極板を高温で充電した場合、水酸化ニッケルの酸化反応と電解液の分解反応（酸素発生反応）が同時に進行するようになり、極端な充電効率の低下を招くことが知られている。高温での充電効率の優れたニッケル電極の開発が大きな課題となっている。従来これを防止するために、水酸化ニッケルに亜鉛やカドミウム等の固溶体添加や、これら化合物の混合または粒子表面に含有させる等の方法によって、酸素発生電位を貴にシフトさせ、酸素過電圧を高めることが行われている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、固溶体添加や遊離状態で混合あるいは粒子表面に含有させた元素は放電容量に寄与しないために、活物質の単位体積当りの容量の低下を招いたり、電解液中に一部溶解して負極に析出し短絡等を生じるという問題がある。本発明は、これら問題点を鑑みて、充電時における電解液の分解反応である酸素発生を防止し、高温時の充電効率の優れたニッケル電極を提供しようとするものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明は、水酸化ニッケルを活物質として用いる極板であって、該水酸化ニッケル粒子の細孔（内部空孔）内に、アルカリ性水溶液にて腐食領域にあるところの亜鉛、カドミウム、コバルト、鉛、銅、銀、ルテニウム、インジウムまたはタングステンの金属元素を含有させたことを特徴とするアルカリ蓄電池用ニッケル電極である。

【0005】

【作 用】 本発明者らは、窒素吸着法による細孔径分布の測定から、水酸化ニッケル粒子は、平均半径が約50Åの細孔を有し、その細孔容積（粒子内部空孔容積）が10～30%程度の多孔質体であり、粒子の表面積の殆どがこの内部細孔によることを見出した。そして、アル

カリ性水溶液で腐食領域（コロージョン）にある金属元素は、その細孔内へ容易に拡散して固定されることがわかった。特に、亜鉛、カドミウム、コバルト、鉛、銅、銀、ルテニウム、インジウム、タングステンを水酸化ニッケル粒子の細孔内に固定した場合には、充電時の酸素発生電位を貴にシフトさせる作用があり、高い酸素過電圧を得ることが可能となった。また、これら金属元素は粒子の細孔の内部空孔に存在するために、活物質の単位体積当りの容量は低下しないという利点も有する。

【0006】

【実施例】 本発明の実施例を以下に説明する。

（参考例1） 参考例1の水酸化ニッケル粉末は、硫酸ニッケル水溶液に硫酸アンモニウムを添加してニッケル・アンミン錯体として安定化し、水酸化ナトリウム水溶液を滴下しながら激しく攪拌し、反応時のpH値を11～13に制御することによって水酸化ニッケルを析出成長させて作製した。得られた水酸化ニッケル粒子は球状であり、その内部細孔容積および細孔径分布を窒素吸着法にて測定した結果、約0.03ml/gの内部空孔（全粒子体積の約10%相当）を持ち、その平均細孔半径は20～40Åであった。

【0007】（参考例2） 参考例2の水酸化ニッケル粉末は、公知の中和法により作製した。得られた水酸化ニッケル粒子は更に大きな内部空孔を有した無定形の粒子であった。参考例1と2の水酸化ニッケル粒子の積算細孔容積曲線および積算細孔表面積曲線を図1と2に示した。これらのことから、水酸化ニッケル粒子は微結晶の集合した多孔質体であり、その表面積は殆ど粒子の内部細孔によるものであることがわかる。尚、参考例1と参考例2の細孔密度はそれぞれ10%、34%であり、水酸化ニッケルの真密度は共に3.6g/mlであった。

【0008】（比較例） 参考例1の水酸化ニッケル粉末に導電剤を混合して、CMC水溶液でペースト状とし、ニッケル繊維多孔体基板に充填してペースト式ニッケル電極を作製した。この状態のニッケル電極を比較例とした。

【0009】（実施例） 次に、アルカリ性水溶液で腐食領域（コロージョン）にある金属元素、例えば亜鉛、コバルト、鉛、ルテニウム銀、インジウムまたは銅などを含有したKOH電解液中にて、ニッケル電極を浸漬あるいは電気化学的に酸化還元を行い、水酸化ニッケル粒子の内部空孔中にそれら金属元素を含有させて、本発明のニッケル電極を得た。

【0010】 次に、比較例及び実施例の電極の断面をEPMA分析した結果、金属元素は球状の水酸化ニッケル粒子の表面や粒子間には分布せず、粒子内部に局在しているのが観察された。また、これら金属元素は、その後の充放電の繰り返しにおいても、アルカリ電解液中に溶出することなく、内部空孔中に固定されたまま存続した。別法として、水酸化ニッケル粒子と該金属元素の化

合物を共存させ、電気化学的に酸化還元させることによって、本発明電極を得ることが出来た。また、アルカリ性水溶液中で腐食領域にない金属元素では、このような水酸化ニッケル粒子の細孔内への拡散や局在化は認められなかった。

【0011】本発明のニッケル電極（亜鉛を粒子内部に含有させた実施例）と比較例の電極の充電特性を図3に示す。尚、充電々流は0.1C率、周囲温度は20℃であった。本発明品（実施例）では、充電末期の酸素発生電位が貴に大きくシフトした。この酸素発生電位の貴へのシフトは、酸素過電圧の増大を示し、高温時の充電効

率の向上を意味している。

【0012】

【発明の効果】以上のように、本発明によれば、活物質の単位体積当りの容量低下を招くことなく、高温時の充電効率の優れたアルカリ蓄電池用ニッケル電極を提供することが出来るので、その工業的価値は極めて大である。

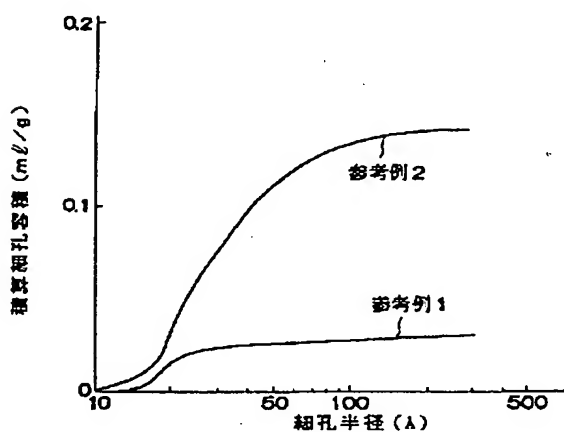
【図面の簡単な説明】

【図1】 参考例1と参考例2の積算細孔容積曲線図

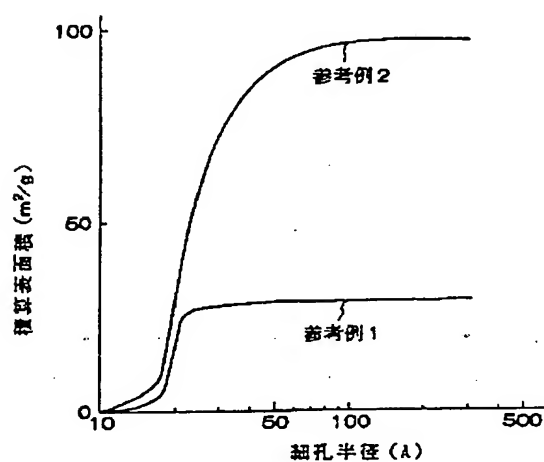
【図2】 参考例1と参考例2の積算表面積曲線図

【図3】 実施例と比較例の充電特性のグラフ

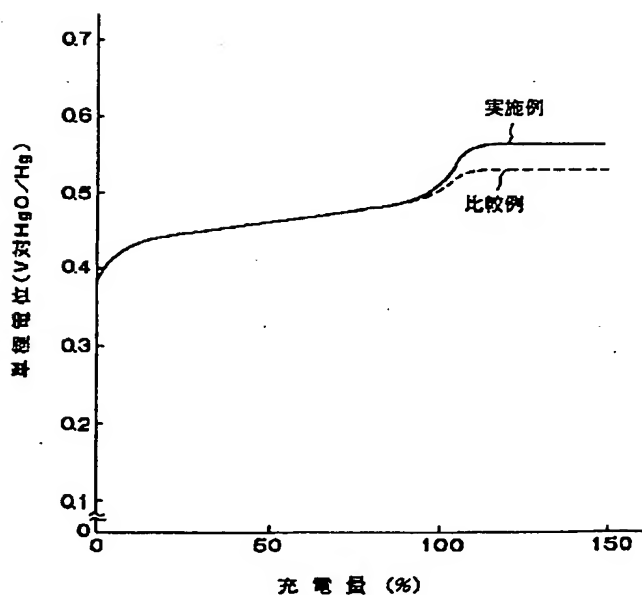
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 押谷 政彦

大阪府高槻市城西町 6 番 6 号 株式会社ユ
アサコーポレーション内